

BEST AVAILABLE COPY

PUB-NO: DE003500080A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3500080 A1

TITLE: Process for preparing finely dispersed silicon dioxide

PUBN-DATE: July 10, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TROICKY, VLADIMIR NIKOLAEVIC	SU
IVANOV, MARK JAKOVLEVIC	SU
BERESTENKO, VIKTOR IVANOVIC	SU
KUPRJASINA, TATJANA NIKOLAEVNA	SU
GREBCOV, BORIS MICHAJLOVIC	SU
RJABENKO, EVGENIJ ALEKSANDROVIC	SU
SALUMOV, BINJAMIN ZAVALUNOVIC	SU
ANDREEVA, OLGA SOLOMONOVNA	SU
NILOV, VIKTOR PAVLOVIC	SU
KOVALEV, VIKTOR ALEKSEEVIC	SU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TROICKY VLADIMIR NIKOLAEVIC	N/A
IVANOV MARK JAKOVLEVIC	N/A
BERESTENKO VIKTOR IVANOVIC	N/A
KUPRJASINA TATJANA NIKOLAEVNA	N/A
GREBCOV BORIS MICHAJLOVIC	N/A
RJABENKO EVGENIJ ALEKSANDROVIC	N/A
SALUMOV BINJAMIN ZAVALUNOVIC	N/A
ANDREEVA OLGA SOLOMONOVNA	N/A
NILOV VIKTOR PAVLOVIC	N/A
KOVALEV VIKTOR ALEKSEEVIC	N/A

APPL-NO: DE03500080

APPL-DATE: January 3, 1985

PRIORITY-DATA: DE03500080A (January 3, 1985)

INT-CL (IPC): C01B033/14, C04B035/14, C03B037/025, C03C013/04

EUR-CL (EPC): C01B033/18

US-CL-CURRENT: 423/337

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> The present invention relates to the chemical industry and especially to processes for preparing finely dispersed silicon dioxide. The process comprises the oxidation of tetraethoxysilane in an inert gas stream in an oxygen-containing cold plasma.



Behördeneigentum

DE 3500080 A1

71 Anmelder:

Troicky, Vladimir Nikolaevič, Černogolovka, Moskovskaja oblast', SU; Ivanov, Mark Jakovlevič, Moskau/Moskva, SU; Berestenko, Viktor Ivanovič, Černogolovka, Moskovskaja oblast', SU; Kuprjašina, Tat'jana Nikolaevna, Moskau/Moskva, SU; Grebcov, Boris Michajlovič, Černogolovka, Moskovskaja oblast', SU; Rjabenko, Evgenij Aleksandrovič; Šalumov, Binjamin Zavalunovič; Andreeva, Olga Solomonovna; Nilov, Viktor Pavlovič; Kovalev, Viktor Alekseevič, Moskau/Moskva, SU

74 Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K., Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K., Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Nette, A., Rechtsanw., 8000 München

72 Erfinder:

gleich Anmelder

54 Verfahren zur Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die chemische Industrie und betrifft insbesondere Verfahren zur Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid. Das Verfahren besteht darin, daß Tetraäthoxysilan im Strom eines Inertgases in sauerstoffhaltigem kaltem Plasma oxidiert wird.

DE 3500080 A1

1. Vladimir Nikolaevich Troitsky, Moskovskaya oblast/UdSSR
2. Mark Yakovlevich Ivanov, Moskau/UdSSR
3. Viktor Ivanovich Berestenko, Moskovskaya oblast/UdSSR
4. Tatyana Nikolaevna Kupryashina, Moskau/UdSSR
5. Boris Mikhailovich Grebtsov, Moskovskaya oblast/UdSSR
6. Evgeny Alexandrovich Ryabenko, Moskau/UdSSR
7. Binyamin Zavalunovich Shalumov, Moskau/UdSSR
8. Olga Solomonovna Andreeva, Moskau/UdSSR
9. Viktor Pavlovich Nilov, Moskau/UdSSR
10. Viktor Alexeevich Kovalev, Moskau/UdSSR

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FEINDISPERSEM
SILIZIUMDIOXID

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid durch Oxydation einer siliziumhaltigen Verbindung im Strom eines Inertgases in sauerstoffhaltigem kaltem Plasma, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als siliziumhaltige Verbindung Tetraäthoxysilan verwendet wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Oxydation von Tetraäthoxysilan in Gegenwart von Ammoniak bei einem jeweiligen Volumenverhältnis zwischen Ammoniak und Tetraäthoxysilan von 0,75 - 2,5 : 1 und zwischen Ammoniak und Inertgas von 1:0,3-1,7 durchgeführt wird.
10
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Inertgas auf eine Temperatur von 458-523K vorgewärmt wird.

B e s c h r e i b u n g

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die chemische Industrie und betrifft insbesondere Verfahren zur Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid.

5 Feindisperses Siliziumdioxid findet Verwendung bei der Herstellung von Hochtemperaturkeramik, Quarzglas, optischen Halbzeugen für Lichtleiter, als Überzug in der Technologie zur Herstellung von Lichtpauspapier.

10 In Abhängigkeit vom Anwendungsbereich wird an feindisperses Siliziumdioxid eine Reihe bestimmter Forderungen gestellt. Es hat einen niedrigen Spurengehalt von Metallen Fe, Ni, Co, Mn, V, Ti, Al sowie von Chlor und Kohlenstoff aufzuweisen, und zwar soll der Spurengehalt von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ Masse% betragen, der Chlorgehalt 15 darf $1 \cdot 10^{-5}$ Masse% und der Kohlenstoffgehalt $1 \cdot 10^{-4}$ Masse% nicht überschreiten. Siliziumdioxid derartiger Zusammensetzung läßt sich in der Mikroelektronik als eine Komponente der Keramik, in der Technologie zur Herstellung verschiedenartiger Überzüge, in der Faseroptik zur 20 Herstellung von Signalverstärkerelementen verwenden.

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid bekannt, das darin besteht, daß der Ausgangsstoff-Siliziumtetrachlorid - im Strom eines Inertgases (eines Trägergases) in ein sauerstoffhaltiges kaltes Plasma eingeführt wird. Als Trägergas wird Argon verwendet. 25 Die Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid erfolgt in einem Plasmagenerator (s. GB-Patentschrift Nr. 1061042). Das nach diesem Verfahren zu gewinnende feindisperse Siliziumdioxid enthält von 0,1 bis 0,5 Masse% an solchen Spuren wie Fe, Ni, Co, Mn, V, Ca, K, Ti, die Abgase aber enthalten Chlor. Feindisperses Siliziumdioxid mit solcher Zusammensetzung kann zur Herstellung von Hochtemperaturkeramik sowie zur Herstellung von 30 Halbzeugen für optische Lichtleiter nicht verwendet werden. Neben den Spuren der genannten Metalle sind in dem nach diesem Verfahren gewonnenen feindispersen Siliziumdioxid auch Chlor in einer Menge von $1 \cdot 10^{-1}$ Masse% und

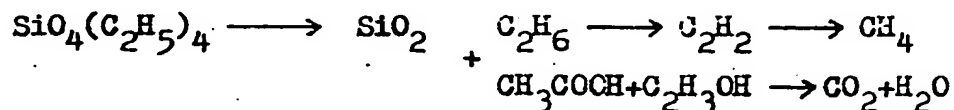
Kohlenstoff in einer Menge von $1 \cdot 10^{-3}$ Masse% enthalten. Ein erhöhter Chlor- und Kohlenstoffgehalt verschlechtert elektrophysikalische Parameter des feindispersen Siliziumdioxids, die Festigkeitseigenschaften der aus ihm hergestellten Oxidkeramik. Das macht die Verwendung eines derartigen feindispersen Siliziumdioxids in der Mikroelektronik sowie in der Technologie zur Herstellung von Kontaktlinsen nicht möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid zu entwickeln, das die Gewinnung des Zielprodukts mit einem niedrigeren Spuren-, Kohlenstoff- und Chlorgehalt ermöglicht.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid durch Oxydation einer siliziumhaltigen Verbindung im Strom eines Inertgases in sauerstoffhaltigem kaltem Plasma vorgeschlagen wird, in dem erfindungsgemäß als siliziumhaltige Verbindung Tetraäthoxysilan verwendet wird.

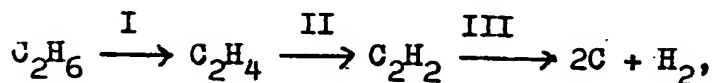
Tetraäthoxysilan ist eine Verbindung, die praktisch kein Chlor enthält, deshalb fehlt Chlor in den Abgasen.

Bei der Einführung von Tetraäthoxysilan in sauerstoffhaltiges kaltes Plasma (die Plasmatemperatur liegt bei ca. 3500 bis 4000 K) wird es zuerst nach folgender Reaktion pyrolysiert:



Man erhält eine ganze Reihe von Produkten, von denen jedes eine bestimmte Kohlenstoffmenge enthält. Danach wird der Kohlenwasserstoff der gewonnenen Produkte im sauerstoffhaltigen Plasma zu CO , CO_2 und H_2O oxydiert. Die Oxydationsstufe von Kohlenwasserstoff wird um so höher, je schneller sich Tetraäthoxysilan und seine Zerfallsprodukte mit dem Sauerstoff des Plasmas verschieben.

Tetraäthoxysilan gelangt in sauerstoffhaltiges kaltes Plasma in dampfförmigem Zustand. Im heißen Plasmavolumen werden kalte Globulen gebildet, die aus Tetraäthoxysilan und seinen Zerfallsprodukten bestehen. An der Oberfläche der Globulen gehen Oxydationsprozesse vonstatten, innerhalb der Globulen aber wird eine Kettenreaktion realisiert:



infolge dessen wird elementarer Kohlenstoff gebildet.

In Abhängigkeit von den Bedingungen der Vermischung des Trägergases mit dem Plasma befindet sich der Kohlenstoffgehalt auf einem Niveau von 0,1 bis 0,5 Masse%. Es wurde festgestellt, daß die Vermischungszeit der Globulen mit dem Plasma bis zum Molekularniveau im Temperaturbereich von 1200 bis 6000 K zwischen 10^{-1} und 10^{-3} s liegt, während die Zeit des Auftretens des elementaren Kohlenstoffs bei diesen Temperaturen 10^{-4} bis 10^{-7} s beträgt.

Um das Auftreten des elementaren Kohlenstoffs zu verhindern, ist es notwendig, die Kette im I. und im II. Reaktionsstadium zu unterbrechen, deshalb wird es zwecks Verringerung des Kohlenstoffgehalts im Fertigprodukt empfohlen, die Oxydation von Tetraäthoxysilan in Gegenwart von Ammoniak bei einem jeweiligen Volumenverhältnis zwischen Ammoniak und Tetraäthoxysilan von 0,75 - 2,2 : 1 und zwischen Ammoniak und Inertgas von 1 : 0,3 - 1,7 durchzuführen.

Das gewählte Verhältnis zwischen Ammoniak und Tetraäthoxysilan, das 0,75-2,5:1 beträgt, gewährleistet einen Kohlenstoffgehalt im Fertigprodukt von 3 bis $5 \cdot 10^{-4}$ Masse%. Bei einem Verhältnis zwischen Ammoniak und Tetraäthoxysilan unter 0,75:1 steigt der Kohlenstoffgehalt im Fertigprodukt auf $1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Masse%. Bei Erhöhung des Verdünnungsgrades durch Ammoniak über die obere Grenze erfolgt eine unbedeutende Verringerung des Kohlenstoffgehalts im Zielprodukt.

Das gewählte Verhältnis zwischen Ammoniak und Inertgas, das 1:0,3-1,7 beträgt, ist optimal für Gewinnung des Zielprodukts von guter Qualität.

5 Da Tetraäthoxysilan über eine bestimmte Oberflächenspannung verfügt, so ist es zu seiner besseren Zerstäubung zweckmäßig, Inertgas auf eine Temperatur von 458-523 K vorzuwärmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid ermöglicht die Gewinnung
10 eines Produkts mit folgender Zusammensetzung:

Gesamtspurengehalt:

Fe, Ni, Co, V, Mn, Ti, Cu, Al $1 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ Masse%

Grundsubstanzgehalt 99,88%

Gehalt an Chlorid-Ionen $< 1 \cdot 10^{-5}$ Masse%

15 Kohlenstoffgehalt 3 bis $5 \cdot 10^{-4}$ Masse%

BET-Oberfläche 60 bis 30 m²/g

Teilchengröße 0,08 bis 0,3 µm

Schüttgewicht 50 bis 80 g/l

Feuchtigkeitsverluste bei

20 Trocknung bei einer Temperatur von 850°

..... 0,1%

Das Verfahren beruht auf der Verwendung eines chlorfreien billigen Rohstoffes. Das ökologische Gleichgewicht der Umwelt wird durch das Verfahren nicht verletzt. Die
25 Abgase enthalten nichts außer CO₂ und H₂O. Die Technologie des Verfahrens ist abfallfrei. Das Verfahren erfordert keine spezielle Ausrüstung.

Das Verfahren zur Herstellung von feindispersen Siliziumdioxid ist technologisch einfach und wird wie folgt
30 durchgeführt.

In einem Plasmaspaltungsreaktor wird sauerstoffhaltiges kaltes Plasma mit einer Temperatur von ca. 3000°K erregt. Flüssiges Tetraäthoxysilan wird auf eine Düse gegeben. Derselben Düse wird ein Inertgas, z.B. Stickstoff,
35 zugeführt. Tetraäthoxysilan im Inertgas wird in einem Quarzofen zerstäubt, der auf eine Temperatur von 523 K

aufgeheizt ist. Im Quarzofen geht die Verdampfung von Tetraäthoxysilan vor sich. Die Tetraäthoxysilandämpfe im Strom des Inertgases werden durch eine Transportleitung in den genannten Plasmaspaltungsreaktor eingeführt. Der Synthese-
 5 theseprozeß des feindispersen Siliziumdioxids dauert 10^{-1} bis 10^{-2} s. Das entstandene Endprodukt wird in Zyklonen und in einem Schlauchfilter abgefangen.

Bei Verwendung von Ammoniak wird dieses ebenfalls auf die Düse gegeben.

10 Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden folgende konkrete Beispiele angeführt.

Beispiel 1.

In einem Plasmaspaltungsreaktor wird Sauerstoffplasma mit einem Verbrauch von 5000 l/h erregt. Tetraäthoxy-
 15 silan in Form von Flüssigkeit wird aus einem Sammelbehälter auf eine Düse gegeben, wo es mittels Stickstoffs in einen auf 523 K aufgeheizten Ofen zerstäubt wird. Überhitzte Tetraäthoxysilandämpfe im Gemisch mit Stickstoff werden durch eine Rohrleitung in den Reaktor, in eine Zone mit der Temperatur von 3500 K eingeführt. Das entstan-
 20 dene feindisperse Siliziumdioxid wird in einem Schlauchfilter abgefangen.

Technologische Kennwerte des Vorgangs:

Tetraäthoxysilanverbrauch 200 l/h
 25 Stickstoffverbrauch 45 l/h

Kennwerte des Fertigprodukts:

Gesamtspurengehalt von Fe, Ni, Co, V, Ti, Mn
 im Fertigprodukt $3 \cdot 10^{-3}$ Masse%
 Gehalt an Chlorid-Ionen $1 \cdot 10^{-5}$ Masse%
 30 Kohlenstoffgehalt $3 \cdot 10^{-2}$ Masse%
 Teilchengröße 0,08 bis 0,2 μ m
 Schüttgewicht 60 g/l

Beispiel 2.

Die Siliziumdioxidsynthese wird unter den Bedingungen wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, daß
 35 der Stickstoffverbrauch 850 l/h beträgt.

Kennwerte des Fertigprodukts:

	Gesamtspurengehalt	$3 \cdot 10^{-3}$	Masse%
	Gehalt an Chlorid-Ionen	$1 \cdot 10^{-5}$	Masse%
	Kohlenstoffgehalt	$1 \cdot 10^{-2}$	Masse%
5	Teilchengröße	0,08 bis 0,2	μm
	Schüttgewicht	60	g/l

Beispiel 3.

Die Siliziumdioxidsynthese wird unter den Bedingungen wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, daß als
10 plasmabildendes Gas Luft mit einem Verorauch von 5000 l/h verwendet wird.

Kennwerte des Fertigprodukts:

	Gesamtspurengehalt	$5 \cdot 10^{-4}$	Masse%
	Teilchengröße	0,08 bis 0,2	μm
15	Kohlenstoffgehalt	$4 \cdot 10^{-2}$	Masse%
	Schüttgewicht	55	g/l

Beispiel 4.

Die Siliziumdioxidsynthese wird unter den Bedingungen wie in Beispiel 3 mit der Ausnahme durchgeführt, daß
20 der Stickstoffverorauch 850 l/h beträgt.

Kennwerte des Fertigprodukts:

	Gesamtspurengehalt	$5 \cdot 10^{-4}$	Masse%
	Kohlenstoffgehalt	$1 \cdot 10^{-2}$	Masse%
	Schüttgewicht	55	g/l
25	Teilchengröße	0,08 bis 0,2	μm

Beispiel 5.

In einem Plasmaspaltungsreaktor wird Luftplasma mit einem Luftverorauch von 5000 l/h erregt. Tetraäthoxysilan in Form von Flüssigkeit wird aus einem Sammelbe-
30 hälter auf eine Düse gegeben, wo es mittels eines Stickstoff-Ammoniakgemisches in einen auf 523 K aufgeneizten Ofen zerstäubt wird. Überhitzte Dämpfe werden durch eine Rohrleitung in den Reaktor, in eine Zone mit der Temperatur von 3500 K eingeführt. Das entstandene Siliziumdioxid
35 wird in einem Schlauchfilter abgefangen.

Technologische Kennwerte des Vorgangs:

Tetraäthoxysilanverbrauch	200 l/h
Ammoniakverbrauch	150 l/h
Stickstoffverbrauch	45 l/h

5 Kennwerte des Fertigprodukts:

Spurengehalt	$3 \cdot 10^{-3}$ Masse%
Gehalt an Chlorid-Ionen	$5 \cdot 10^{-5}$ Masse%
Kohlenstoffgehalt	$6 \cdot 10^{-4}$ Masse%
Teilchengröße	0,08 bis 0,2 μ m
10 Schüttgewicht	60 g/l

Beispiel 6.

Die Synthese von feindispersen Siliziumdioxid wird unter den Bedingungen wie in Beispiel 3 mit der Ausnahme durchgeführt, daß

15 Tetraäthoxysilanverbrauch	200 l/h
Ammoniakverbrauch	150,0 l/h
Stickstoffverbrauch	255 l/h

betragen.

Kennwerte des Fertigprodukts:

20 Spurengehalt	$3 \cdot 10^{-3}$ Masse%
Gehalt an Chlorid-Ionen	$5 \cdot 10^{-5}$ Masse%
Kohlenstoffgehalt	$7 \cdot 10^{-4}$ Masse%
Teilchengröße	0,08 bis 0,2 μ m
Schüttgewicht	60 g/l

25 Beispiel 7.

Die Synthese von feindispersen Siliziumdioxid wird unter den Bedingungen wie in Beispiel 3 mit der Ausnahme durchgeführt, daß

Tetraäthoxysilanverbrauch	200 l/h
30 Ammoniakverbrauch	500 l/h
Stickstoffverbrauch	150 l/h

betragen.

Kennwerte des Fertigprodukts:

35 Spurengehalt	$3 \cdot 10^{-3}$ Masse%
Gehalt an Chlorid-Ionen	$5 \cdot 10^{-5}$ Masse%
Kohlenstoffgehalt	$3 \cdot 10^{-4}$ Masse%

Teilchengröße 0,09 bis 0,3 μm
Schüttgewicht 70 g/l

Beispiel 8.

Die Synthese von feindispersen Siliziumdioxid wird
5 unter den Bedingungen wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme
durchgeführt, daß

Tetraäthoxysilanverbrauch 200 l/h
Ammoniakverbrauch 500 l/h
Stickstoffverbrauch 850 l/h

10 betragen.

Kennwerte des Fertigprodukts:

Spurengehalt $2 \cdot 10^{-3}$ Masse%
Gehalt an Chlorid-Ionen $5 \cdot 10^{-5}$ Masse%
Kohlenstoffgehalt $2 \cdot 10^{-4}$ Masse%
15 Teilchengröße 0,08 bis 0,1 μm
Schüttgewicht 50 g/l

Beispiel 9.

In einem Plasmaspaltungsreaktor wird Luftplasma mit
einem Verbrauch von 5000 l/h erregt. Tetraäthoxysilan in
20 Form von Flüssigkeit wird aus einem Sammelbehälter auf
eine Düse gegeben, wo es mittels Stickstoffs in einen auf
523 K aufgeheizten Ofen zerstäubt wird. Der Stickstoff
wird auf eine Temperatur von 450 K vorgewärmt. Überhitzte
Tetraäthoxysilandämpfe im Gemisch mit Stickstoff und Am-
25 moniak gelangen in den Reaktor, in eine Zone mit der Tem-
peratur von 3500 K. Das entstandene Siliziumdioxid wird
in einem Schlauchfilter abgefangen.

Technologische Kennwerte des Vorgangs:

Tetraäthoxysilanverbrauch 200 l/h
30 Ammoniakverbrauch 320 l/h
Stickstoffverbrauch 320 l/h

Kennwerte des Fertigprodukts:

Spurengehalt $1 \cdot 10^{-3}$ Masse%
Gehalt an Chlorid-Ionen $5 \cdot 10^{-5}$ Masse%
35 Kohlenstoffgehalt $5 \cdot 10^{-4}$ Masse%
Teilchengröße 0,09 bis 0,3 μm

Schüttgewicht 60 g/l

Beispiel 10.

5 Die Synthese von feindispersen Siliziumdioxid wird unter den Bedingungen wie in Beispiel 9 mit der Ausnahme durchgeführt, daß die Erwärmungstemperatur von Stickstoff 523 K beträgt.

Kennwerte des Fertigprodukts:

10 Spurengehalt $1 \cdot 10^{-3}$ Masse%
 Gehalt an Chlorid-Ionen $5 \cdot 10^{-5}$ Masse%
 Kohlenstoffgehalt $4 \cdot 10^{-4}$ Masse%
 Teilchengröße 0,08 bis 0,3 μm
 Schüttgewicht 50 g/l

Process for preparing finely dispersed silicone of dioxides

Description OF DE3500080

Translate this text

B e s c h r e i b u n g

The available invention refers to the chetische industry and concerns in particular procedures for the production of feindispersem silicon dioxide.

Feindisperses silicon dioxide finds use with the Herstelllung of high temperature ceramic(s), quartz glass, to optical semi-finished material for light conductors, as Uberzug in the technology for production of light tracing paper.

As a function of the range of application against feindisperses silicon dioxide one lines up certain Ford run placed. It has a low trace content of MetallenFe, Wi, CO, Mn, V, Ti, to exhibit aluminium as well as of chlorine and carbon is the trace content from 1.10⁻³ to 1,10⁻⁴ Masse% Detragen, the chlorgehalt may 1,10⁻⁵ Masse% and that carbon content 1,10⁻⁴ mass not exceed. Silicon dioxide to Zusammensetzung leaves itself such in microelectronics as one component of the ceramic(s), in which for the production of different Uberzuege, in derPaseroptik for the production of signal amplifier elements use technology.

It is well-known a procedure for the production of feindispersem silicon dioxide, which consists of the fact that that is introduced basic material silicon tetrachloride - to the river of an inert gas (a feed gas) into an oxygen-containing cold plasma. As feed gas ird argon ends. The production of feindispersem silicon dioxide takes place in a plasma generator (s. GB PatentschriftXlr. 1061042). In this procedure the one which can be won feindisperseSiliziumdioxid contains from 0,1 to 0,5aas se/a at such traces wieFe, Ni, CO, #n, V, approx., K, Ti, the exhaust gases however contains Chlor.Feindisperses silicon dioxide with such composition can for the production of high temperature ceramic(s) as well as for production vonalbzeuOen for optical light conductors the will-elevated traces the genannten#etalle is not used in the feindispersen Siliziumaioxid also chlorine won in this procedure in a quantity of 1.10⁻¹ Masse% and carbon in one-close from 1.10⁻³ Masse% to contain.

Increased chlorine and carbon content worsens more elektrophysikalischeEarameter the feindispersen silicon dioxide, the physical properties of the Cxidkeramik made of it. That does not make the use of a such feindispersen silicon dioxide possible in the Mik roelektronik as well as in the technology the production of contact contacts.

The invention is the basis the task, a procedure for the production from feindispersem silicon dioxide to entwickeln, that the production of the goal product with lower keeping in track -, carbon and chlorgehalt make possible.

This task is solved thereby that einVerf ah ren for the production of feindispersem silicon dioxide by oxidation of a siliziumhaltigen connection in the river of an inert gas in oxygen-containing cold plasma is suggested, in which as siliziumhaltige connection Tetraaethoxysilan is according to invention used.

Tetraaethoxysilan is a connection, which contains practically no chlorine, therefore is missing to chlorine in the exhaust gases.

In that introduction of Tetraaethoxysilan to oxygen-containing cold plasma (the plasma temperature lies with approx.. 3500 to 4000E) it is pyrolysiert first after the following reaction:
EMI3.1

One receives a whole set of products, of which everyone contains a certain carbon quantity. Afterwards the hydrocarbon of the won products insauerstoffhaltigen plasma is oxidized to CO, CO₂ and H₂CH₂.

The oxidation stage of hydrocarbon will shift the more highly, the faster Tetraaethoxysilan and its decay products with the oxygen of the plasma.

Tetraaethoxysilan arrives into oxygen-containing cold plasma in vaporous condition. In the hot plasma

volume cold Globulen is formed, which consists of Tetraaethoxy silane and its decay products. At the Qberflaeche the Globulen oxidation process goes, within which Globulen however a nuclear chain reaction realized:

EMI4.1

due to its elementary carbon is formed.

As a function of the conditions of the mixture of the feed gas with the plasma is that carbon content on a level from 0,1 to 0.5 Masse%. Es wurde determined that the mixture time lies der Globulin with the plasma up to the molecular level im Temperaturen range from 1200 to 6000 K between 10⁻¹ und 10⁻³, protecting the time of the occurrence of elementary carbon at these temperatures 10⁻⁴ to 10⁻⁷ s amounts to.

In order that-withdraw elementary carbon to prevent, is necessary, the chain in I. and im II.

Reaction stage to interrupt, therefore is recommended it for decrease of the carbon content in the finished product, the oxidation of Tetraaethoxysilan in Gegenwart von Änni'oniak with a respective volumenverhaeltnis between ammonia und Tetraaethoxysilan to von 0,75 - 2,2: 1 ammonia and inert gas of 1 und zwischen: 0,3 - 1,7 durchzufuehren.

The selected relationship between Mnni'oniak and Tetra aethoxysilan, the 0,75-2,5:1 amounts, ensures carbon content in the finished product from 3 to 5,10⁻⁴ Masse%. Sei a relationship between ammonia und Tetra aethoxysilan under 0,75:1 steigt that carbon content in the finished product on 1,10⁻² to 1,10⁻³ Masse%. With increase of the dilution degree by ammonia over the upper border an insignificant decrease of the Kohlenstoffge of stop takes place im Zielprodukt.

The selected relationship between ammonia und Iners gas, which amounts to 1:0, 3-1.7, is optimal for production of the goal product of good quality.

Since Tetraaethoxysilan has a certain surface tension, then it is appropriate to its better atomization to preheat inert gas on a temperature of 458-523 K.

The procedure according to invention for the production of feindispersem silicon dioxide makes the production possible of a product with the following composition:

Total trace total:

Fe, Ni, CO, V, Mn, Ti, Cu, aluminium..... 1,10⁻³ to 5,10⁻⁴ Masse%

Basic substance content..... 99,88%

Content of chloride ions..... < 1,10⁻⁵ Masse%

Carbon content..... 3 to 5,10⁻⁴ Masse%

Praying surface..... 60 to 30 m²/g

Particle size..... 0.08 to 0.3 µm

Schuetzgewicht..... 50 to 80 g/l keuchigkeitsverluste

Drying process with a Temperatur of 850..... 0,1%

The safe-keeping is based to approving of free from chlorine of a raw material on the use. Dasoekoloi equilibrium of the environment will by the procedure not hurting foil of exhaust gases contain nothing except CO₂ and H₂O. The Tecnnolo you the procedure is waste-free. The procedure does not require a special equipment.

The procedure for the production of feindispersem silicon dioxide is technologically simple and is like-followed accomplished.

In a plasma splitting reactor sauerstoffhal becomes tiges cold plasma with a temperature of approx. 3000 K excites. Liquid Tetraaethoxysilan will give on a Duesege. The same nozzle becomes an inert gas, e.g. Nitrogen, supplied. Tetraaethoxysilan in the inert gas is sputtered in a Quersofen, which is heated on a temperature of 523°. In the quartz furnace the evaporation goes from Tetraaethoxysilan before itself the Tetraaethoxysilandaempfe in the river of the inert gas becomes through a transportation line into the genznnnten Plasmaspaltungsreaktoreingetuehrt. The synthesis process of the feindispersen silicon dioxide lasts 10⁻¹ bis 10⁻² s. The developed final product is intercepted in zyklonen and in a bag filter.

When using ammonia this is likewise nozzle-given on.

To assist in the understanding of the available invention the following concrete examples are stated.

deispiel 1.

In one plasma splitting reactor Sauerstoffplas mA with a consumption of 5000 is excited l/h. Tetraaethoxy silane in Eorm of liquid is given from a collector on one nozzle, where it is sputtered by means of nitrogen in one on 523K heated furnace. Uberhitzte Tetraaethoxysilandaempfe in the mixture along nitrogen are no-led by a piping into the reactor, into a zone with the temperature of 3500. The entstanaene feindisperse silicon dioxide is intercepted in a bag filter.

Technological characteristic values of the procedure:

Tetraaethoxysilanverbrauch..... 200 l/h Stickstoffverorauch..... 45 l/h

Characteristic values of the finished product:

Total trace content vonie, Ni, CO, V, Ti, Mn in the finished product..... 3,10-3 Masse% content of chloride ions 1,10 @ @@@@ @@@@

Carbon content..... 3,10-2 Masse%

Particle size..... 0.08 to 0.2 m

Schuetgewicht..... 60 g/l

Example 2.

The silicon dioxide synthesis is exception-accomplished under denbedingun towards as in example 1 with that nitrogen consumption amounts to 850 l/h.

Characteristic values of the finished product:

Total trace content..... 3,10-3 Masse%

Content of chloride ions..... 1,10-5 Masse%

Carbon content..... 1,10-2 Masse%

Particle size.....0.08 to 0.2 m

Schuetgewicht..... 60 g/l example 3.

The silicon dioxide synthesis is accomplished under the conditions as in example 1 with the exception that as plasma screen end gas air with a Verorauch is used of 5000 l/h.

Characteristic values of the finished product:

Total trace content..... 5,10-4 Masse%

Particle size..... 0.00 ois 0.2 m

Carbon content..... 4,10-2 Masse/0

Schuetgewicht..... 55 g/l example 4.

The silicon dioxide synthesis is accomplished under the Bedingun towards as in example 3 with the exception that the Stickstoffverorauch d50 1/hbeträgt.

nominal values of the finished product:

Total trace content..... 5,10-4 Masse%

Carbon content..... 1,10-2 Masse%

Schuetgewicht..... 55 g/l

Particle-large..... 0.08 to 0.2 m

Example 5.

In a plasma splitting reactor air plasma with an air consumption is excited of 5000 l/h. Tetraaethoxy silane in the form of liquid becomes from owner on one nozzle geg@ben, where it is sputtered by means of a stick of material ammonia mixture in one on 523 K aufgeneizten furnace. Uberhitzte of steams are introduced by a piping into the reactor, into a zone with the temperature of 3500 K. The developed silicon dioxide is intercepted in a bag filter.

Technological characteristic values of the procedure:

Tetraaethoxysilanverbrauch..... 200 1/h

Ammonia consumption..... 150 1/h

Sticksuoffverorauch..... 45 1/h

Characteristic values of the finished product:

Trace content..... 3,10-3 Masse%

Content of chloride ions..... 5,10-5 Masse%

Carbon content..... 6,10-4 Masse%

Particle size..... 0.08 to 0.2 m
 Schüttgewicht..... 60 g/l
 Example 6.

The synthesis of feindisperses silicon dioxide is accomplished under the conditions as in example 3 with the exception that

Tetraethoxysilanverbrauch..... 200 l/h
 Ammoniakverbrauch..... 150.0 l/h
 Nitrogen consumption..... 255 l/h amount to.

Characteristic values of the finished product:
 Trace content..... 3,10-3 Masse%
 Content of chloride ions..... 5,10-5 Masse%
 Carbon content..... 7,10-4 Masse%
 Particle size..... 0.08 to 0.2 m
 Schüttgewicht..... 60 g/l
 Example 7.

The synthesis of feindisperses silicon dioxide is accomplished under the conditions as in example 3 with the exception that

Tetraethoxysilanverbrauch..... 200 l/h
 Ammonia consumption..... 500 l/h
 Nitrogen consumption..... 150 l/h @ etragen.

Characteristic values of the finished product:
 Trace content..... 3,10-3 Masse%
 Content of chloride ions..... 5,10-5 Masse%
 Carbon content..... 3,10-4 masse%
 Particle size..... 0.09 to 0.3 m
 Schüttgewicht..... 70 g/l
 Example D.

The synthesis of feindisperses silicon dioxide is accomplished under denbedingungen like in beispiel 1 with the exception that tetraethoxysilanverbrauch..... 200 l/h

Ammonia consumption..... 500 l/h
 Nitrogen consumption..... 850 l/h amount to.

Characteristic values of the finished product:
 Trace content..... 2,10-3 Masse% content of chloride ions..... 5 Masse%
 Carbon content..... 2,10-4 Masse%
 Particle size..... 0.08 to 0.1 m
 Schüttgewicht..... 50 g/l
 Beispiel 9.

In a Plasmaspaltungsreaktor Luftplasma with a consumption of 5000 l/h erzeugt tetraethoxysilan in form of liquid is given from a Sammelbehälter on a nozzle, where it will arrive by means of nitrogen into a furnace heated on 523 K sputtered to will that nitrogen at a temperature of 458 K vorgewärmt. @ erhitzte Tetraethoxysilandämpfe in the mixture with nitrogen and ammonia in denReaktor, into a zone with the Temperatur from 3500K. The developed silicon dioxide is intercepted in a bag filter.

Technological characteristic values of the procedure:
 Tetraethoxysilanverbrauch..... 200 l/h
 Ammoniakverbrauch..... 320 l/h
 Nitrogen consumption..... 320 l/h
 Characteristic values of the finished product:
 Trace content..... 1,10-3 Masse%
 Content of chloride ions..... 5,10-5 Masse%
 Carbon gene alto..... 5,10-4 Masse%
 Particle size..... 0.09 to 0.3 m
 Schüttgewicht..... 60g/l
 Example 10.

The synthesis of feindispersem silicon dioxide becomes under the conditions as in example 9 with the Ausnahmedurc@gefuehrt that the warming up temperature of nitrogen 523 Kbetaegt.

Characteristic values of the finished product:

Trace content..... 1,10-3 Masse%

Content of chloride ions..... 5,10-5 Masse%

Carbon content..... 4,10-4 Masse%

Teilcnengroesse..... 0.08 to 0.3 m

Schuettgewicht..... 50g/l

DATA supplied from the DATA cousin **esp@cenet** - Worldwide

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.